

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-275169

(P2002-275169A)

(43) 公開日 平成14年9月25日 (2002.9.25)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テームト^{*} (参考)

C 0 7 D 301/14

C 0 7 D 301/14

4 C 0 4 8

303/04

303/04

303/34

303/34

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願2001-84195 (P2001-84195)

(22) 出願日

平成13年3月23日 (2001.3.23)

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 高井 英行

広島県大竹市玖波4-4-1

(74) 代理人 100090491

弁理士 三浦 良和

Fターム (参考) 4C048 AA04 BB01 BC01 BC17 CC02

UU03 UU05 XX02

(54) 【発明の名称】 エポキシ化合物の製造方法

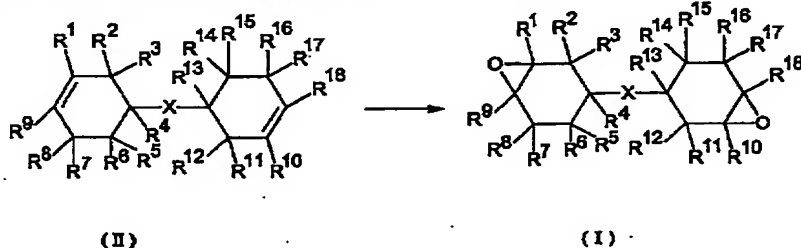
(57) 【要約】

【課題】 脂環式オレフィン化合物のエポキシ化を、効率よく、経済的に、また毒性の少ない溶媒を使用して行う方法を提供すること。

【解決手段】 下記一般式 (II) で表される脂環式オレ*

*フィン化合物を、水分を実質的に含まない脂肪族過カルボン酸を使用してエポキシ化して、下記一般式 (I) で表される脂環式エポキシ化合物を得ることを特徴とするエポキシ化合物の製造方法。

【化1】

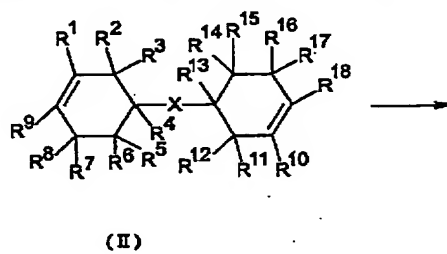


(式中でXは、酸素原子、硫黄原子、-SO-、-SO₂-、-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-CBr₂-、-C(CBr₃)₂-、又は-C(CF₃)₂-、-C(CCl₃)₂-、-CH(C₆H₅)-の2価の基、又は二つの脂環を繋ぐ単なる一重結合であり、R¹~R¹⁸は、それぞれ同一であっても異なっ

ていてもよく、これらは、水素原子、ハロゲン原子、あるいは酸素原子もしくは、ハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してよいアルコキシ基である。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式 (II) で表される脂環式オレフィン化合物を、水分を実質的に含まない脂肪族過カルボン酸を使用してエポキシ化して、下記一般式 (I) で*



(式中でXは、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CBr}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CBr}_3)_2-$ 、又は $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CCl}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$ の2価の基、又は二つの脂環を繋ぐ単なる一重結合であり、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{18}$ は、それぞれ同一であっても異なってもよく、これらは、水素原子、ハロゲン原子、あるいは酸素原子もしくは、ハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してよいアルコキシ基である。)

【請求項2】 脂肪族過カルボン酸が対応するアルデヒドの酸素による酸化により得られたものである請求項1に記載のエポキシ化合物の製造方法。

【請求項3】 脂肪族過カルボン酸中の水分が0.8重量%以下である請求項1又は2に記載のエポキシ化合物の製造方法。

【請求項4】 脂肪族過カルボン酸が過酢酸である請求項1～3のいずれかに記載のエポキシ化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

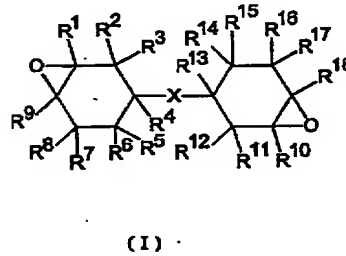
【発明の属する技術分野】この発明は、脂環式オレフィン化合物を無水の脂肪族過カルボン酸により酸化する脂環式エポキシ化合物の製造方法に関する。該脂環式エポキシ化合物は、コーティング、インキ、接着剤、シーラント封止材、安定剤などの用途で有用である。

【0002】

【従来の技術】分子内に2個の脂環骨格を持つジエポキシ化合物は、現在さまざまな種類のものが市販されている。例えばCEL-2021(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、CEL-3000(1,2,8,9-ジエポキシリモネン)、CEL-2081(ϵ -カプロラク톤オリゴマーの両端に、それぞれ3,4-エポキシシクロヘキシルメタノールと3,4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸がエステル結合したもの)(以上、ダイセル化学工業製)がある。上記CEL-3000は、エポキシ基を構成する炭素にメチル基があるた

*表される脂環式エポキシ化合物を得ることを特徴とするエポキシ化合物の製造方法。

【化1】



め、メチル基の無いものに比べてエポキシ基の反応性が低い。また、CEL-2021、CEL-2081は、分子内にエステル基を持つため加水分解性がある。そのため高温高湿下での使用や強酸が発生する条件等を用いた場合、硬化物の物性低下が起こることがあった。そのため、分子内にエステル基を持たない脂環骨格を持つエポキシ化合物が望まれている。一方、特開昭48-29899号公報には、上記化合物(I)のXが $-\text{CH}_2-$ の化合物を合成し、これを使用して酸無水物と硬化反応を行うことにより従来の脂環エポキシに比べて硬化物の物性が改善されている。しかし、該エポキシ化合物の合成には、過安息香酸を使用しているため工業的に利用しにくい。また、特開昭58-172387号公報では、過酸化水素と酸触媒と有機酸から過カルボン酸を合成した後、有機溶媒で過カルボン酸を抽出し、これを用いてエポキシ化を行っている。したがって、操作が長い上に廃棄物の量も多く、作業が煩雑である。さらに、過カルボン酸の抽出効率とコストを考えると溶媒は、ベンゼンのようなものになり毒性の面からも好ましくない。

【0003】

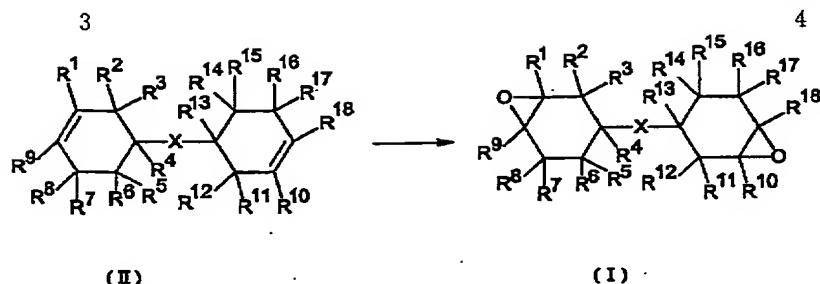
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、脂環式オレフィン化合物のエポキシ化を、効率よく、経済的に、また毒性の少ない溶媒を使用して行う方法を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、脂環式オレフィン骨格を二つ有する化合物のエポキシ化を、アセトアルデヒドの空気酸化により得られた過酢酸を使用することにより、上記問題を解決できることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0005】すなわち本発明の第1は、下記一般式(I)で表される脂環式オレフィン化合物を、水分を実質的に含まない脂肪族過カルボン酸を使用してエポキシ化して、下記一般式(I)で表される脂環式エポキシ化合物を得ることを特徴とするエポキシ化合物の製造方法を提供する。

【化2】



(式中でXは、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CBr}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CBr}_3)_2-$ 、又は $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CCl}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$ の2価の基、又は二つの脂環を繋ぐ単なる一重結合であり、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{18}$ は、それぞれ同一であっても異なってもよく、これらは、水素原子、ハロゲン原子、あるいは酸素原子もしくは、ハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してよいアルコキシ基である。)

また本発明の第2は、脂肪族過カルボン酸が対応するアルデヒドの酸素による酸化により得られたものである本発明の第1のエポキシ化合物の製造方法を提供する。また本発明の第3は、脂肪族過カルボン酸中の水分が0.8重量%以下である本発明の第1又は2のエポキシ化合物の製造方法を提供する。また本発明の第4は、脂肪族過カルボン酸が過酢酸である本発明の第1～3のいずれかのエポキシ化合物の製造方法を提供する。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の上記一般式(I)で表される脂環式エポキシ化合物(i)は、一般式(II)で表される脂環式オレフィン化合物(ii)を実質的に無水の脂肪族過カルボン酸によって酸化させることにより製造される。

【0007】原料として使用する脂環式オレフィン化合物(ii)は、対応する水酸基を持つ化合物の脱水反応による合成が一般的である。脂環式オレフィン化合物(ii)の製造方法は、特開昭48-29899号公報、特開昭58-172387号公報、特開2000-169399号公報にあるように、例えばシクロヘキサノール構造を持つ化合物より合成することができる。式(II)からわかるように、得られた脂環式オレフィン化合物

(ii)は置換基Xに対して3, 4位に二重結合を持つものが好ましく、化合物(ii)の原料となる水酸基を持つ化合物としては、置換基Xに対して4位に水酸基を持つものが好ましい。これらの化合物の例としては、分子中に水酸基の結合したシクロヘキサン環を、少なくとも2つ以上含有する化合物の脱水反応に対しては、上記と同様の理由から本発明は特に有効である。分子中に水酸基の結合したシクロヘキサン環を、少なくとも2つ以上含有する化合物としては、例えば、水添ビフェノール、ジシクロヘキサノールメタン、ビス(ジメチルシクロヘキサノール)メタン、1, 2-ビス(シクロヘキサノール)エタン、1, 3-ビス(シクロヘキサノール)プロ

パン、1, 4-ビス(シクロヘキサノール)ブタン、1, 5-ビス(シクロヘキサノール)ペンタン、1, 6-ビス(シクロヘキサノール)ヘキサン、2, 2-ビス(シクロヘキサノール)プロパン、ビス(シクロヘキサノール)フェニルメタン、 α , α -ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-4-(4-ヒドロキシ α , α -ジメチルシクロヘキシル)-エチルベンゼン、3, 3-ビス(シクロヘキサノール)ペンタン、5, 5-ビス(シクロヘキサノール)ヘプタン、ドデカヒドロフルオレンジオール、トリス(シクロヘキサノール)メタン、トリス(シクロヘキサノール)エタン、1, 3, 3-トリス(シクロヘキサノール)ブタン、テトラキス(シクロヘキサノール)エタン、2, 2-ビス[4, 4'-ビス(シクロヘキサノール)シクロヘキシル]プロパン、水素化ビスフェノールC(C:シクロヘキサン)、水添ポリフェノール等及びこれらの混合物が挙げられる。

【0008】脂環式オレフィン化合物(ii)の二重結合のエポキシ化に使用できるエポキシ化剤としては、水分を実質的に含まない脂肪族過カルボン酸を使用することが好ましい。これは、水分の存在下でエポキシ化反応を行うと、エポキシ基の開環反応が進みエポキシ化合物の収率が低下するためである。このため、脂肪族過カルボン酸は実質的に水分を含まないものであり、具体的には脂肪族過カルボン酸中に含まれる水分としては、0.8重量%以下、好ましくは0.6重量%以下である。本発明で言う実質的に水分を含まない脂肪族過カルボン酸は、アセトアルデヒド等の空気酸化により製造される過酢酸等のことであり、例えば、過酢酸についてはドイツ公開特許公報1418465号や特開昭54-3006に記載された方法により製造される。この方法によれば、過酸化水素から脂肪族過カルボン酸を合成し、溶媒により抽出して脂肪族過カルボン酸を製造する場合に比べて、連続して大量に高濃度の脂肪族過カルボン酸を合成できるために、実質的に安価に得ることができる。

【0009】脂肪族過カルボン酸類としては過ギ酸、過酢酸、過イソ酪酸、過トリフルオロ酢酸等を用いることができる。この内特に過酢酸は工業的に安価に入手可能で、かつ安定度も高く、好ましいエポキシ化剤である。エポキシ化剤である脂肪族過カルボン酸の量に厳密な規制がなく、それぞれの場合における最適量は、使用する個々のエポキシ化剤、所望されるエポキシ化度、使用す

る個々の被エポキシ化物等のごとき可変要因によって決まる。1分子中のエポキシ基の数が多い化合物が目的の場合、エポキシ化剤はオレフィン基に対して等モルかそれ以上加えるのが好ましい。ただし、経済性、及び次に述べる副反応の問題から2倍モルを超えることは通常不利であり、過酢酸の場合1～1.5倍モルが好ましい。

【0010】エポキシ化反応は、装置や原料物性に応じて不活性溶媒使用の有無や反応温度を調節して行なう。不活性溶媒としては、原料粘度の低下、エポキシ化剤の希釈による安定化などの目的で使用することができ、過酢酸の場合であれば芳香族化合物、エステル類などを用いることができる。特に好ましい溶媒は、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、酢酸エチル、酢酸メチルである。

【0011】用いるエポキシ化剤の反応性によって使用できる反応温度域は定まる。一般的には、0℃以上、100℃以下である。好ましいエポキシ化剤である過酢酸についていえば20～70℃が好ましい。20℃以下では反応が遅く、70℃では過酢酸の分解がおきる。不飽和結合に対するエポキシ化剤の仕込みモル比は不飽和結合をどれくらい残存させたいかなどの目的に応じて変化させることができる。反応混合物の特別な操作は必要なく、例えば混合物を1～5時間攪拌すればよい。得られたエポキシ化物の単離は適当な方法、例えば貧溶媒で沈殿させる方法、エポキシ化物を熱水中に攪拌の下で投入し溶媒を蒸留除去する方法、直接脱溶媒法などで行うことができる。

【0012】本発明に係る脂環式エポキシ化合物(i)は、単独重合、共重合又はさらに他の化合物と反応させることによってさまざまなコーティング、インキ、接着剤、シーラント、成形品又は、これらを用いた他の用途のための中間体を生成することができる。脂環式エポキシ化合物(i)を用いた最終用途の例としては、酸除去剤、家具コーティング、装飾コーティング、飲料缶及びその他の缶コーティング、接着剤、自動車下塗り、シーラー、仕上げ塗り、文字情報又は画像情報のインキ、電子部品用のシーラント、印刷版又は印刷回路版を開発するのに適したフォトレジスト、注型印刷ロール、不飽和ポリエステル及びスチレンを主体としガラス、炭素、グラファイト又は、他の繊維によって強化された成形配合物又はシート形成配合物によって作られた成形品、溶媒、難燃剤、医薬品および医療用品を含む種々の最終用途に有用な他の化合物を製造するための中間体などがある。また、脂環式エポキシ化合物(i)は、脂環骨格を持つ化合物を用いた樹脂の特徴である耐熱性、透明性、良好な誘電特性を持たせることができる。

【0013】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。例中の「部」及び「%」は、それぞれ「重量部」及び「重量%」

を表わす。

【0014】(製造例1) 空気吹き込み口、ガス分散多孔板、冷却ジャケットを備えた300mlステンレス製反応器に酢酸コバルトを含む10%アセトアルデヒド酢酸エチル溶液を114kg/hで仕込みながら圧縮空気を吹き込み、45℃で反応を行った。反応液は、過酢酸10.1%、アセトアルデヒドモノパーアセテート2.2%、酢酸2.0%を含んでいた。この溶液をポリリン酸ナトリウムとともに蒸留塔に仕込み濃縮を行い過酢酸溶液を得た。この過酢酸溶液は、過酢酸濃度29.1%、水分は、0.47%であった。

【0015】[実施例1] 攪拌器、冷却管、温度計、窒素導入管を備えた1リットルのジャケット付きフラスコに水36g、硫酸水素ナトリウム12.0g、イソプロピリデン-4,4'-ジシクロヘキサノール(アルドリッチ製)500g、溶媒としてソルベッソ150(エクソン化学製)500gを加えて100℃で脱水反応させた。水の留出が無くなった時点で反応終了とした。反応液をガスクロマトグラフィーで分析を行ったところ、96%の収率で2,2-ビス(3',4'-シクロヘキセニル)プロパンが生成していた。得られた反応液を、分液漏斗を用いて500mlのイオン交換水で洗浄した後、有機層を減圧蒸留し無色透明液状の2,2-ビス(3',4'-シクロヘキセニル)プロパン387.0gを得、その純度は96.1%であった。この2,2-ビス(3',4'-シクロヘキセニル)プロパン100g、酢酸エチル300gを前記と同様の1リットルのジャケット付きフラスコに仕込み、窒素を気相部に吹き込みながら、反応系内の温度を30℃になるように約2時間かけて、製造例1で得られた実質的に無水の過酢酸の酢酸エチル溶液307.2g(過酢酸濃度:29.1%、水分含量0.47%)を滴下した。過酢酸滴下終了後、30℃で3Hr熟成し反応を終了した。さらに30℃で反応終了液を水洗し、70℃/20mmHgで脱低沸を行い、エポキシ化合物を99.4gを得た。エポキシ化合物中の2,2-ビス(3',4'-エポキシシクロヘキシル)プロパンの純度は93.4%であった。得られた製品の性状は、オキシラン酸素濃度11.3%、粘度3,550cP(25℃)であり、¹HNMRからδ4.5～5ppm付近の内部二重結合に由来するピークが消失し、δ2.9～3.1ppm付近にエポキシ基に由来するプロトンのピークの生成が確認された。

【0016】[実施例2] 攪拌器、冷却管、温度計、窒素導入管を備えた1リットルジャケット付きフラスコに4,4'-ジシクロヘキサノールメタン300g、トルエン600g、パラトルエンスルホン酸3gを加えて110℃で脱水反応させた。水の留出が無くなった時点で反応終了とした。反応液をガスクロマトグラフィーで分析を行ったところ、96%の収率でジ(3,4-シクロヘキセニル)メタンが生成していた。得られた反応液

を、分液漏斗を用いて500mlのイオン交換水で洗浄した後、有機層を減圧蒸留し無色透明液状のジ(3, 4-シクロヘキセニル)メタンを269g得た。このジ

(3, 4-シクロヘキセニル)メタン100gと酢酸エチル200gを実施例1と同様の1リットルのジャケット付きフラスコに仕込み、窒素を気相部に吹き込みながら、反応系内の温度が25℃になるように約3時間かけて、製造例1で得られた実質的に無水の過酢酸の酢酸エチル溶液276.2g(過酢酸濃度:29.1%)を滴下した。過酢酸滴下終了後、30℃で4hr熟成し反応を終了した。さらに30℃で反応終了液を水洗し、70℃/30mmHgで脱低沸を行い、エポキシ化合物106.4gを得た。エポキシ化合物中のジ(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メタンの純度は91.8%であった。得られた製品の性状は、オキシラン酸素濃度13.8%、粘度2,590cP(25℃)であり、¹HNMRからδ4.5~5付近の二重結合に由来するピークが消失し、δ2.9~3.3付近にエポキシ基に由来するプロトンのピークの生成が確認された。

【0017】[実施例3]水添ビスフェノールスルホン(即ち、4, 4'-ジシクロヘキサノールスルホン)400gと溶媒としてソルベッソ150(エクソン化学製)500gを使用した他は実施例1と同様に行い、ジ(3, 4-シクロヘキセニル)スルホン330gを得、その純度は92.2%であった。この反応物100gと酢酸エチル300gを前記と同様の1リットルのジャケット付きフラスコに仕込み、気相部に窒素を吹き込みながら、反応系内の温度を40℃になるように約2時間かけて過酢酸の酢酸エチル溶液242.7g(過酢酸濃度:29.1%)を滴下した。過酢酸滴下終了後、40℃で4hr熟成し反応を終了した。さらに30℃で粗液を水洗し、70℃/30mmHgで脱低沸を行い、エポキシ化合物97.0gを得た。エポキシ化合物中のジ(3, 4-エポキシシクロヘキシル)スルホンの純度は90.3%であった。得られた製品の性状は、オキシラン酸素濃度10.8%、粘度6,700cP(25℃)であり、¹HNMRからδ4.5~5付近の二重結合に由来するピークが消失し、δ2.9~3.3付近にエポキシ基に由来するプロトンのピークの生成が確認された。

【0018】[比較例1]濃度60%の過酸化水素水167.7g、プロピオン酸200g、硫酸0.3gを30

℃で3時間混合し、過プロピオン酸を合成した後、ベンゼン700gで抽出を行い、濃度16.9%の過プロピオン酸のベンゼン溶液(水分4.5%)を得た。実施例1で使用した1リットルのジャケット付フラスコに実施例1で合成した2, 2-ビス(シクロヘキセニル)プロパン100gを仕込んだ。ここに上記過プロピオン酸のベンゼン溶液578.8gを、反応系内の温度を30℃になるように約1時間かけて滴下した。滴下終了後、30℃で4hr熟成し反応を終了した。さらに40℃で粗液を水洗し、70℃/20mmHgで脱低沸を行い、エポキシ化合物81.8gを得た。エポキシ化合物中の2, 2-ビス(3', 4'-エポキシシクロヘキシル)プロパンの純度は52%であった。得られた製品の性状は、オキシラン酸素濃度6.4%、粘度14,560cP(25℃)であり、¹HNMRからδ4.5~5付近の二重結合に由来するピークが消失し、δ2.9~3.3付近にエポキシ基に由来するプロトンのピークの生成が確認された。

【0019】[比較例2]60%過酸化水素300g、酢酸280gを30℃で3時間混合し、過酢酸を合成した後、酢酸エチル1000gで抽出を行い、濃度21.8%の過酢酸の酢酸エチル溶液(水分8.5%)を得た。実施例1で使用した1リットルのジャケット付フラスコに、実施例1で合成した2, 2-ビス(3', 4'-シクロヘキセニル)プロパン100gを仕込んだ。ここに21.8%の過酢酸の酢酸エチル溶液410.0g(水分8.5%)を反応系内の温度を30℃になるように約2時間かけて滴下した。滴下終了後、30℃で4hr熟成し反応を終了した。さらに20℃で粗液を水洗し、70℃/20mmHgで脱低沸を行い、エポキシ化合物65.7gを得た。エポキシ化合物中の2, 2-ビス(3', 4'-エポキシシクロヘキシル)プロパンの純度は37.8%であった。得られた製品の性状は、オキシラン酸素濃度4.87%、粘度16,000cP(25℃)であり、¹HNMRからδ4.5~5付近の二重結合に由来するピークが消失し、δ2.9~3.3付近にエポキシ基に由来するプロトンのピークの生成が確認された。

【0020】

【発明の効果】本発明によれば、脂環式オレフィン化合物のエポキシ化を、効率よく、経済的に、また毒性の少ない溶媒を使用して行うことができる。